



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 28 687 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 199 28 687.6
⑳ Anmeldetag: 23. 6. 1999
㉑ Offenlegungstag: 28. 12. 2000

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 L 75/04
C 08 G 18/18
D 06 N 7/00
A 47 C 27/14
// (C08G 101:00)

DE 199 28 687 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Arlt, Andreas, 67273 Weisenheim, DE; Rodewald,
Dieter, Dr., 67059 Ludwigshafen, DE;
Kreyenschmidt, Martin, Dr., 67551 Worms, DE;
Tesch, Helmut, Dr., 67127 Rödersheim-Gronau, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte
⑤1 Die Erfindung betrifft Polyurethanweichschaumstoffe
mit einer Dichte von 15 bis 300 kg/m³, enthaltend Lactone,
Lactame und/oder cyclische Ester.

DE 199 28 687 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung bezieht sich auf Polyurethanweichschaumstoffe mit einer Dichte von 15 bis 300 kg/m³, bevorzugt 2 bis 70 kg/m³ enthaltend Lactone, Lactame und/oder cyclische Ester sowie Verfahren zu deren Herstellung. Des weiteren be-

zieht sich die Erfindung auf die Verwendung von Lactonen, Lactamen und/oder cyclischen Estern zur Deaktivierung von aminischen Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und/oder zur Reduzierung des Gehaltes an primären Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere des Druckverformungsrestes, insbesondere nach Feuchtwärmealterung.

Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber

Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Anwesenheit von Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten re-

aktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmitteln, Zusatzstoffen, und/oder Hilfsmitteln ist

allgemein bekannt.

Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führen. Wesentliche Alterungs-

einflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, im Folgenden auch als PUR bezeichnet, hat speziell die Einwirkung von Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur eine hydrolytische Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.

Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern

führt auch zur Bildung von primären aromatischen Aminen wie z. B. Toluyldiamin (TDA) und Diaminodiphenylmethan (MDA) oder primären aliphatischen Aminen wie beispielsweise Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin.

Wie in Versuchen festgestellt wurde, wird die Aminbildung von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Insbesondere hohe Temperaturen ab 80°C in Kombination mit hoher Luftfeuchtigkeit führen zur hydrolytischen Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen.

Derartige Bedingungen sind für einige spezielle Anwendungsgebiete von PUR-Weichschaumstoffen von Bedeutung.

Ein weiterer Parameter, der die Bildung primärer Amine signifikant beeinflusst, ist die Art und Menge der verwendeten Katalysatoren. Wie in diversen Experimenten nachgewiesen werden konnte, katalysieren die in Polyurethansystemen enthaltenen, für die Urethanisierungs- und Treibreaktion notwendigen Katalysatoren, in erheblichem Maße auch die hydrolytische Rückspaltungsreaktion. Die Anwesenheit von Katalysatoren ist somit eine ganz entscheidende Voraussetzung für die Hydrolyse der Urethan- und Harnstoffbindungen. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, daß die Effizienz der Hydrolyse in hohem Maße von der Aktivität und der Art des Katalysators abhängig ist, sowie der Tatsache, ob der Katalysator im System verbleibt oder aus dem Material herausmigrieren kann. Insbesondere tertiäre Aminkatalysatoren mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen wie OH- und NH₂ beschleunigen die Aminbildung durch Absenkung der Aktivierungsenergie für die Spaltreaktion erheblich. Die funktionellen Gruppen bewirken den Einbau der Katalysatoren in das entstehende PUR-Netzwerk und die damit hergestellten Produkte weisen den Vorteil geringerer Geruchs- und Fogg-

gingproblematik auf, da die Katalysatoren nach der Fertigstellung des PUR-Produktes nicht durch Diffusion entweichen können. Dasselbe gilt für Rezepturen mit Polyolen, die mit primären oder sekundären Aminen als Startmoleküle hergestellt wurden und somit katalytisch aktive Zentren besitzen. Derartige Polyole kommen in jüngster Zeit vermehrt zum Einsatz. Bei Rezepturen mit solchen Bestandteilen, die als Spezialanwendungen besonderen feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, kann die Bildung von primären Aminen als Spaltprodukte nicht ausgeschlossen werden. Bei Schaumstoffen mit Aminkatalysatoren, die keine einbaufähigen funktionellen Gruppen enthalten, entweichen diese dagegen in der Regel bereits kurze Zeit nach der Fertigstellung, bzw. bei der Alterung des Schaumstoffes. Bei solchen Schaumstoffen führen feucht-warme Bedingungen zu wesentlich geringeren Amingehalten.

Um speziell bei solchen PUR-Produkten, die feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, die hydrolytische Spaltung

von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit die Bildung primärer Amine zu vermindern, war es notwendig, Additive zu finden, die die verwendeten Aminkatalysatoren durch Deaktivierung in ihrer Effizienz zur Bindungsspaltung behindern. Die Additive sollten dabei die Schäumreaktion nicht wesentlich beeinflussen.

In der WO96/23826 wird die Darstellung von steifen thermoplastischen Polyurethanen mit verbesserter "melt strength" durch Zugabe eines deaktivierbaren Metall-Katalysators und der Zugabe eines Deaktivators für den deaktivierbaren Metall-Katalysator, um die Spaltung von Urethanbindungen zu unterdrücken, beschrieben. Eine Verbesserung der Hydrolysestabilität und damit der Alterung wird nicht beschrieben. Bei den genannten Katalysatoren handelt es sich um Zinnverbindungen, die über Deaktivatoren wie Säuren, speziell auf Phosphorbasis, antioxidante Metall-Deaktivatoren wie gehinderte phenolische Polyamine, phenolische Hydrazine oder phenolische Oxime deaktiviert werden, über eine Deaktivierung von tertiären Aminkatalysatoren wird in diesem Dokument nicht berichtet. Der Deaktivator wird bevorzugt in gekapselter Form eingesetzt und muß in einem aufwendigen technischen Verfahren hergestellt werden. Wünschenswert wäre der einfache Zusatz von Additiven in die Isocyanat- oder Polyolkomponente.

DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten zur Herstellung von Polyurethan-schaumstoffen, die eine verbesserte Stauchhärte und Reißdehnung aufweisen. Salze von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten werden hierin als Katalysatoren für die NCO/Wasser-Reaktion verwendet. In einem Nebensatz wird beschrieben, daß die Verbindungen aufgrund des Vorliegens von olefinischen Doppelbindungen in Nachbarschaft zu den Carboxylatgruppen zur Addition von Aminogruppen, die während der langsamen Schaumalterung entstehen, befähigt sind. Nachteilig an diesen Verbindungen ist ihre katalytische Wirkung, die zu einer Beeinträchtigung der Schäumreaktion führt. Die katalytische Wirkung von Additiven zur Reduzierung der Amingehalte in fertigen PUR-Schäumen ist jedoch nicht erwünscht, da dies wie oben beschrieben zu einer weiteren und beschleunigten Bildung primärer Amine führt.

Die Verwendung von Lactonen bzw. cyclischen Estern und Lactamen als Additive zur Reduzierung des Gehaltes an primären aliphatischen und aromatischen Aminen und/oder tertiären aliphatischen Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanweichschaumstoffen wurde bisher nicht beschrieben.

DE-A 197 10 978 beschreibt Lactone in Kombination mit carbodiimidhaltigen Verbindungen als Stabilisatoren gegen

hydrolytische Alterungserscheinungen in halbharten kompakten und/oder zelligen Polyurethanformteilen. Der Zusatz der Wirkstoffkombinationen aus Carbodiimid und Lacton führt zu einem wesentlich geringeren Abfall der Zugfestigkeit der Produkte nach Feucht-Wärmelagerung, verglichen zu einem Produkt ohne Zusatz dieser Kombination. Nachteilig an diesen Zusätzen ist, daß die Lactone nur dann als Hydrolyseschutzmittel wirken, wenn sie in Kombination mit Carbodiimiden, die schon lange als Hydrolyseschutzmittel für Polyesterurethane beschrieben wurden, eingesetzt werden. Zusätzlich wird ihre Wirksamkeit lediglich in halbharten Polyurethanen beschrieben.

In GB 2193504 und US 4757095 werden Lactone und Lactame als Zusätze für Prepolymere, die zur Herstellung von mikrozellulären Polyurethanschaumstoffen für Schuhsohlen verwendet werden, offenbart. Die Lactone und Lactame bewirken eine verbesserte Kälteflexibilität der resultierenden Elastomere, indem sie zu einer Gefrierpunktniedrigung der Prepolymere auf 0°C führen. Auf eine Verbesserung der Langzeitstabilität, bzw. des Hydrolyseschutzes der Polyurethan-elastomere wird in diesem Patent nicht eingegangen. Dasselbe gilt für die US 4234445 und US 4195148, in denen Lactone als nichtflüchtige Zusätze zur Verringerung der Viskosität von Polyurethan-Prepolymeren zur Herstellung von gesprühten Polyurethanen beschrieben werden. Zum selben Zweck werden Caprolacton sowie cyclische Carbonate in EP-A 276 452 zur Herstellung von Hartschaumstoffen verwendet. Neben der verbesserten Verarbeitbarkeit des Prepolymers weisen die daraus hergestellten Polyurethanschaumstoffe eine Reihe weiterer Vorteile wie z. B. verbesserte Dimensionsstabilität und erhöhter Flammenschutz auf. Allerdings beschränkt sich die Wirksamkeit auf Prepolymere aus aromatischen Polyesterpolyolen. Auch in diesem Patent wird nicht auf eine verbesserte Hydrolysestabilität oder gar der Verminderung des Gehaltes an Aminen eingegangen.

In der WO 89/05830 werden u. a. Lactone als Baustein zur Synthese von Polyesterpolyolen, die in Prepolymeren für biologisch abbaubare, kompakte Polyurethane eingesetzt werden, beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, aminische Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere nach der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, insbesondere in Polyurethanweichschaumstoffen, zu deaktivieren und damit die Bildung primärer Amine, insbesondere primärer aromatischer Amine, in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zu verhindern. Es sollten somit Additive erfunden werden, die in der Lage sind, den Gehalt an primären, bevorzugt primären aromatischen Aminen insbesondere in PUR-Weichschaumstoffen zu reduzieren. Neben ihrer Funktion als Katalysatorinhibitoren sollten die Additive bevorzugt auch dazu befähigt sein, gebildetes aromatisches Amin in der Polyurethanmatrix zu binden. Die Additive sollten dabei die Schäumreaktion bei der Herstellung von Polyurethanhart- oder insbesondere -weichschaumstoffen nicht negativ beeinflussen.

Diese Aufgabe konnte durch die Verwendung von Lactonen, Lactamen und/oder cyclische Estern, im Folgenden auch als "Inhibitoren" bezeichnet, und insbesondere durch die eingangs beschriebenen Polyurethanweichschaumstoffe gelöst werden. Die erfindungsgemäßen Inhibitoren werden bevorzugt bereits in den allgemein bekannten Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, bevorzugt Polyurethane, die gegebenenfalls Isocyanurat und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen können, besonders bevorzugt Polyurethanweichschaumstoffe, eingesetzt. Erfindungsgegenstand sind demnach auch Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen mit einer Dichte von 15 bis 300 kg/m³, bevorzugt 20 bis 70 kg/m³, wobei man die Herstellung in Gegenwart von Lactonen, Lactamen und/oder cyclischen Estern durchführt.

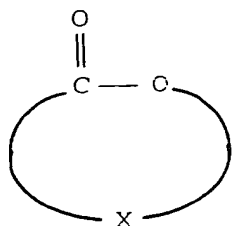
Der Zusatz der Inhibitoren in PUR-Schaumrezepturen führt überraschend zu deutlich reduzierten Gehalten an primären Aminen. Als erfindungsgemäße Inhibitoren zur Reduzierung des Gehaltes an primären Aminen in Polyurethanprodukten wurden demnach Lactone bzw. cyclische Ester und Lactame gefunden. Wie Versuche gezeigt haben, gibt es verschiedene Mechanismen, die zu dieser Reduzierung beitragen. Aus der Literatur ist die Hydrolyse von Lactonen unter Feuchtigkeitseinwirkung zu Hydroxycarbonsäuren bekannt. Die durch Hydrolyse der Inhibitoren entstehende Carbonsäure ist zur Protonierung des tertiären N-Atoms im Aminkatalysator befähigt. Durch die Blockierung des katalytisch aktiven N-Atoms unter Ausbildung eines quartären N-Atoms verliert der Aminkatalysator seine katalytische Aktivität bezüglich der hydrolytischen Rückspaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen. Dadurch wird einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, insbesondere der Weichschaumstoffe, insbesondere unter feucht-warmer Belastung, als auch der Bildung von primären Aminen, insbesondere primären aromatischen Aminen, beispielsweise 2,2', 2,4', und/oder 4,4'-MDA und/oder 2,4- und/oder 2,6-TDA entgegengewirkt. Durch den Zusatz der Inhibitoren wird die Hydrolyse von Urethan- und Harnstoffbindungen auf zweierlei Weise vermindert, wie erwähnt durch die Deaktivierung der vorhandenen Aminkatalysatoren aber auch dadurch, daß ein Großteil des eindringenden Wassers bereits für die Hydrolyse der zugesetzten Lactone und Lactame verbraucht wird und für die Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen nicht mehr zur Verfügung steht. Zum anderen sind die Inhibitoren jedoch auch zur Reaktion mit bereits gebildetem primären Amin zu Hydroxy- bzw. Aminocarbonsäureamiden befähigt.

Durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Inhibitoren kann die Diffusion bzw. Migration von primären Aminen aus den Polyurethanprodukten vermindert werden, indem die primären Amine zu Hydroxy- bzw. Aminocarbonsäureamiden umgesetzt werden. Durch das höhere Molekulargewicht der Umsetzungsprodukte, insbesondere bei der Verwendung von Lactonen höhergliedriger Carbonsäuren, wie z. B. der Hydroxydecanensäure oder der Hydroxydodecanensäure, wird die Diffusion, bzw. Migration aus der Polyurethanmatrix vermindert, so daß das Foggingverhalten verbessert wird.

Lactame und Lactone bewirken nach deren Hydrolyse außerdem eine Verbesserung des Foggingverhaltens von Polyurethanprodukten, indem die Diffusion der verwendeten tertiären Aminkatalysatoren durch deren Protonierung verhindert wird. Des weiteren ist bei Polyurethanschaumstoffen, insbesondere Polyurethanweichschaumstoffen, in einigen Anwendungen erwünscht, die Vernetzungsdichte durch Rezepturanpassung (Erhöhung des Vernetzeranteils. Verwendung von Mehrkern-MDI, Indexerhöhung) anzuheben, ohne dabei aber, die Härte zu stark zu erhöhen. Durch den Zusatz von Lactonen und Lactamen, die auch als Weichmacher fungieren, ist es möglich, diese unerwünschte Härteerhöhung auszugleichen.

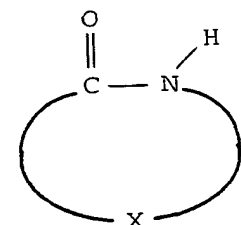
Als erfindungsgemäße Inhibitoren können beispielsweise die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

Lactone, beispielsweise solche mit einem Molekulargewicht von 70 bis 300 g/mol, z. B. solche der folgenden allgemeinen Formel:



mit X: C2-C5-Alkylrest, der gegebenenfalls verzweigt und/oder sonstig substituiert sein kann.
 Beispielhaft seien genannt: β -Propiolacton, γ -Butyrolacton, γ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton, γ -Decanolacton, δ -Decanolacton, γ -Dimethylbutyrolacton und/oder α -Ethyl- γ -Methylbutyrolacton.

Lactame, beispielsweise solche mit einem Molekulargewicht von 70 bis 300 g/mol, z. B. solche der folgenden allgemeinen Formel:



mit X: C2-C5-Alkylrest, der gegebenenfalls verzweigt und/oder sonstig substituiert sein kann.
 Beispielhaft seien genannt: β -Propiolactam, 2-Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und 2-Piperidon.

Cyclische Ester, beispielsweise solche mit einem Molekulargewicht von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt Kondensationsprodukte von aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen und aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Dialkoholen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Kondensationsprodukte basierend auf Diethylenglykol (DEG) und Adipinsäure (ADS). Diese cyclischen Ester, wie z. B. der cyclische DEG-ADS-Ester und der cyclische ADS-DEG-ADS-DEG-Ester befinden sich neben DEG und niedermolekularen linearen Estern zu ca. 40-50 Massen-% in einem Destillationsrückstand, der bei der Synthese von Polyesterpolyolen auf Basis von ADS-DEG-Trimethylolpropan anfällt und sind demnach wirtschaftlich besonders günstig einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Inhibitoren werden zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nach allgemein bekannten Verfahren beispielsweise durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln verwendet. Als Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise kompakte oder zellige, beispielsweise mikrozelliche, weiche, halbharte oder harte Polyurethanschaumstoffe, thermoplastische Polyurethane, oder Polyurethanelastomere nach üblichen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Inhibitoren hergestellt werden. Bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Inhibitoren in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren oder geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanweichschaumstoffen mit einer Dichte von 15 bis 300 kg/m³, bevorzugt 2 bis 70 kg/m³, bevorzugt Matratzen und/oder Polsterungen für Möbel bzw. Teppiche, insbesondere Krankenhaushaushaltsmatratzen, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein. Diese Produkten, d. h. insbesondere die Polsterungen für Möbel und/oder Teppiche bzw. die Matratzen werden zunehmend zur Reinigung bzw. Desinfektion mit heißem Dampf behandelt, womit gerade bei diesen Produkten die erfindungsgemäßen Vorteile besonders ausgeprägt sind.

Zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte setzt man die Inhibitoren bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen ein.

Bevorzugt können des weiteren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Cyclodextrine Cyclodextrine, Resorcicarene, Cyclophane und/oder Cyclocalixarene, beispielsweise mit einem Molekulargewicht von 200 bis 3000, bevorzugt 200 bis 1300 g/mol, im Folgenden auch als "Makrocyclen" bezeichnet, eingesetzt werden.

Aufgrund des Einsatzes der Makrocyclen wird erreicht, daß die Makrocyclen mit tertiären Aminen, die als Katalysatoren bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eingesetzt wurden, insbesondere im fertigen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt Komplexe bilden und die tertiären Amine ihre katalytische Aktivität im Komplex mit den Makrocyclen nicht mehr entfalten können, d. h. blockiert sind. Da die komplexierten Aminkatalysatoren in den fertigen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nicht mehr dazu befähigt sind, die eingangs geschilderte hydrolytische Rückspaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen zu katalysieren, wird durch die Makrocyclen sowohl einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften insbesondere unter feuchtwarmer Belastung als auch der Bildung von primären Aminen, insbesondere primären aromatischen Aminen, beispielsweise 2,2', 2,4', und/oder 4,4'-MDA und/oder 2,4- und/oder 2,6-TDA entgegengewirkt. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Makrocyclen durch Komplexierung mit primären Aminen, beispielsweise primären aromatischen Aminen diese an einer Migration oder Extraktion aus dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt hindern. Auch die aminischen Katalysatoren werden durch eine derartige Komplexierung an einer Migration oder Extraktion aus dem Produkt gehindert. Die dadurch verringerte Geruchs- und Foggingproblematik wird insbesondere dadurch verstärkt, daß die erfindungsgemäßen Additive bevorzugt durch das Vorhandensein von OH-Gruppen zumindest teilweise in das Polyurethannetzwerk eingebaut werden können. Die somit fixierten Makrocy-

elen führen durch Einschluß von Primären und/oder tertiären Aminen zu deren Immobilisierung in der Schaummatrix. Makrocyclen, z. B. Cyclodextrine sind neben Aminen zum Einschluß von Wassermolekülen befähigt, was das Auftreten von hydrolytischen Spaltreaktionen weiter vermindert und somit der Bildung von primären Aminen zusätzlich entgegenwirkt.

Als Makrocyclen können allgemein bekannte Verbindungen verwendet werden, beispielsweise Cyclodextrine, Resorcarane, Cyclophane und/oder Cyclocalixarene, wobei die genannten Verbindungen jeweils modifiziert vorliegen können.

Derartige Cyclodextrine, die gegebenenfalls verzweigt-kettig aufgebaut sein können, werden z. B. genannt in US 5 063 251, Spalte 2, Zeilen 55 bis 63 und DE-A 196 14 441, Seite 2, Zeilen 46 bis 47. Geeignete Cyclocalixarene werden beschrieben in US 4 642 362, Spalte 2, Zeile 34 bis Spalte 7, Zeile 68.

Bevorzugt ist die Verwendung von α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin, Umsetzungsprodukten dieser Cyclodextrine mit Alkylenoxiden, 4-tert.-Butylcalix[4]aren, 4-tert.-Butylcalix[6]aren, 4-tert.-Butylcalix[8]aren, 4-Sulfocalix[4]aren, 4-Sulfocalix[6]aren, 4-Sulfocalix[8]aren, C-Methylcalix[4]resorcinaren, C-Undecylcalix[4]resorcinaren, Tetra-N-pentylcalix[4]resorcinaren und/oder [2.2]Paracyclophan, besonders bevorzugt β -Cyclodextrin, 4-tert.-Butylcalix[6]aren, 4-Sulfocalix[6]aren und/oder [2.2]Paracyclophan.

Die Makrocyclen können in der A- und/oder B-Komponente beziehungsweise in den Bestandteilen dieser Komponenten verwendet werden, bevorzugt in der Isocyanatkomponente, um eine Komplexierung der Aminkatalysatoren, die üblicherweise in der A-Komponente enthalten sind, vor der Fertigstellung des Polyurethanproduktes zu vermeiden. Sind die Makrocyclen weder in der A- noch in der B-Komponente löslich, werden sie in der pulverisierten Form in einer der beiden Komponenten dispergiert und anschließend verarbeitet.

Zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte setzt man die Makrocyclen bevorzugt in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen ein.

Bevorzugt werden des weiteren Salze der Metalle der I, II und/oder VIII Nebengruppe, im folgenden auch allgemein als Metallsalze bezeichnet, zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eingesetzt. Unter dem Begriff "Salze der Metalle" bzw. "Metallsalze" sind auch die Kationen der erfindungsgemäßen Metalle in komplexierter Form zu verstehen und damit Gegenstand der technischen Lehre.

Aufgrund des Einsatzes der Metallsalze wird erreicht, daß die Metallionen mit tertiären Aminen, die als Katalysatoren bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte verwendet werden, Komplexe bilden und die tertiären Amine ihre katalytische Aktivität im Komplex mit den Metallen nicht mehr entfalten können, d. h. blockiert sind. Da die komplexierten Aminkatalysatoren in den fertigen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nicht mehr befähigt sind, die eingangs geschilderte hydrolytische Rückspaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen zu katalysieren, wird durch die Metallsalze sowohl einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften insbesondere unter feucht-warmer Belastung als auch der Bildung von primären Aminen, insbesondere primären aromatischen Aminen, beispielsweise 2,2', 2,4', und/oder 4,4'-MDA und/oder 2,4- und/oder 2,6-TDA entgegengewirkt. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Metallsalze durch Komplexierung mit primären Aminen, beispielsweise primären aromatischen Aminen diese an einer Migration oder Extraktion aus dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt hindern. Auch die aminischen Katalysatoren werden durch eine derartige Komplexierung an einer Migration oder Extraktion aus dem Produkt gehindert, was sich in einem verbesserten Foggingverhalten der Schaumstoffe äußert. Darüber hinaus können die Metallsalze als Oxidationskatalysatoren wirken und einen oxidativen Abbau gegebenenfalls gebildeter aromatischer Amine beschleunigen.

Als Metallsalze können allgemein bekannte Salze der Metalle, beispielsweise Salze von anorganischen und/oder organischen Säuren, z. B. Mineralsäuren, der dargestellten Nebengruppen verwendet werden, beispielsweise Salze der folgenden Metalle: Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Ag, Pd, und Rh, bevorzugt Cu-, Ni- und/oder Fe-Salze, wobei die Metalle jegliche stabile Oxidationsstufe aufweisen können.

Als Anion in den Metallsalzen können allgemein übliche Anionen vorliegen, beispielsweise Chlorid, Sulfat, Nitrat und/oder Carboxylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Des weiteren kommen Salze komplexierter Kationen derselben Metalle mit bekannten Liganden wie z. B. Monoalkylamine, Alkyldiamine, Phenantrolin, Acetylaceton, aromatische Phosphane wie Triphenylphosphan, aliphatische Phosphane wie Tributylphosphan, Salicylaldehyd und/oder 1,4-Diazabutadienderivate zum Einsatz, wobei bevorzugt keine tertiären Amine als Liganden verwendet werden. Beispielsweise kommen als Metallsalze bzw. derer komplexierter Kationen folgende Verbindungen in Frage: Cu(II)-sulfat, Cu(II)-chlorid, Ni(II)-sulfat, Co(II)-chlorid, Cu(II)-naphtenat, Fe(II)-chlorid, Cu(I)-chlorid, Fe(III)-chlorid, Cu(II)-acetat-Ethylendiaminkomplex, Fe(II)-Phenantrolinkomplex (unter dem Begriff Ferroin allgemein als Redoxindikator bekannt), Cu(I)-nitratobistriphenylphosphankomplex, [Glyoxal-bis(cyclohexylimin)]chloro-Kupfer(I)-komplex.

Zentralatom und Ligand des Metall-Ligand-Komplexes sind bevorzugt so zu wählen, daß das Zentralatom des Komplexes mit primären aromatischen Aminen bzw. tertiären aliphatischen Aminen Komplexe bilden bzw. deren Oxidation katalysieren kann. Bevorzugt ist der Komplex zwischen MDA und/oder TDA bzw. den aminischen Katalysatoren und dem Metallkation der eingesetzten Komplexe stabiler, d. h. die Dissoziationskonstante größer, als dies für das eingesetzte Metallkation der Fall ist.

Bevorzugt werden Cu(II)-sulfat, Ni(II)-sulfat, Cu(II)-acetat, Fe(II)-Phenantrolinkomplex, Cu(II)-Acetat-Ethylendiaminkomplex, Cu(II)-naphtenat und/oder Cu(I)-nitratobistriphenylphosphankomplex als Metallsalz verwendet.

Zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden die Metallsalze bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe aus den Metallsalzen und den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt.

Die Metallsalze können in der A- und/oder B-Komponente beziehungsweise in den Bestandteilen dieser Komponenten verwendet werden, bevorzugt in der Isocyanatkomponente.

Außerdem können bevorzugt organische und/oder anorganische Säureanhydride, besonders bevorzugt mindestens ein Carbonsäureanhydrid, zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eingesetzt werden, wobei das oder die Säureanhydride bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Isocyanate und der Säureanhydride, verwendet werden ist.

Aufgrund der Säureanhydride erreicht man, daß die Anhydride in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten insbe-

sondere unter feuchten und warmen Bedingungen zu den Säuren hydrolysiert werden. Diese nach der Hydrolyse entstandenen Säuren blockieren die gegebenenfalls in den Produkten enthaltenen aminischen Katalysatoren beispielsweise durch Protonierung oder Reaktion und verhindern somit eine Beschleunigung der Rückspaltung der Urethanbindungen. Zudem werden durch eine unerwünschte Spaltung von Urethanbindungen gegebenenfalls entstandene freie Aminogruppen durch Reaktion mit den erfindungsgemäßen Säureanhydriden gebunden.

Die Säureanhydride werden somit in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, insbesondere Polyurethane, gegen eine Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen verwendet, beispielsweise durch Blockierung von aminischen Katalysatoren durch Protonierung der Katalysatoren oder durch Reaktion mit den Katalysatoren. Zudem können die Säureanhydride in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Reaktion mit Aminogruppen, beispielsweise zu Amiden, in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Verwendung finden.

Die Diffusion von Aminen aus den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und die Rückspaltung der Urethanbindung beispielsweise durch in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten vorhandene aminische Katalysatoren kann damit vermindert werden.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß Säureanhydride, die bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden, den Herstellprozeß nahezu unbeschadet überstehen und nicht wesentlich in die Reaktion eingreifen. Dies gilt insbesondere, wenn man die Säureanhydride in Mischung mit Isocyanaten einsetzt, da diese Komponente üblicherweise frei von Wasser ist und somit eine Hydrolyse der Anhydride vermieden werden kann. Ein Einsatz der Säureanhydride in Mischung mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen kann besonders bevorzugt derart erfolgen, daß die Säureanhydride erst kurz vor der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte in diese Mischung gegeben werden, da die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen üblicherweise geringe Anteile an Wasser enthalten, wobei auch die erfindungsgemäßen Säureanhydride über einen längeren Zeitraum in den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen stabil sein können.

Überraschend konnte festgestellt werden, daß die Säureanhydride in Mischung mit Isocyanaten bei Raumtemperatur, d. h. 25°C stabil sind und die Isocyanatgruppen nicht oder nicht wesentlich mit den Anhydridgruppen reagieren.

Als Anhydride können organische oder anorganische Säureanhydride, beispielsweise auch Polyanhydride, eingesetzt werden, bevorzugt Carbonsäureanhydride, beispielsweise Anhydride aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Carbonsäuren mit üblicherweise 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 2, Carboxylgruppen, wobei auch gemischte Anhydride hergestellt auf der Basis von mindestens zwei verschiedenen Carbonsäuren eingesetzt werden können. Als Anhydride können auch Polyanhydride eingesetzt werden, die durch Di- und/oder Polycarbonsäuren erhältlich sind bzw. Copolymere aus Anhydriden und unterschiedlichsten Alkenen. Bevorzugt sind die Carboxylgruppen der Verbindungen weitgehend, besonders bevorzugt vollständig in die entsprechenden Anhydride überführt. Die Verbindungen (ii) weisen üblicherweise ein Molekulargewicht von 60 bis 1 000 000 auf. Beispielfhaft seien genannt: Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Pentansäureanhydrid, Adipinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Oktansäureanhydrid, Dimethylolpropionsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, 4,4'-Ethylenglykol-bis-anhydrotrimellithat, 4,4'-(2-Acetyl-1,3-glycerin)-bis-anhydrotrimellithat, Decandionsäureanhydrid, Dodecandionsäureanhydrid, Azelainsäureanhydrid, Pimelinsäureanhydrid, Brassylsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Naphthalin-2,8-dicarbonsäureanhydrid, Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid, Chlorendicsäureanhydrid, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Mellophansäureanhydrid, Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Benzol-1,2,3-tricarbonsäureanhydrid, Benzothiozoesäureanhydrid, Diphenyl-3,3',4,4'-tetracarbonsäureanhydrid, Diphenyl-2,2',3,3'-tetracarbonsäureanhydrid, Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäureanhydrid, Naphthalin-1,2,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, Decahydronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, 4,8-Dimethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydronaphthalin-1,2,5,6-tetracarbonsäureanhydrid, 2,6-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, 2,7-Dichloronaphthalin-1,2,5,6-tetracarbonsäureanhydrid, 2,3,6,7-Tetrachloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, Phenanthren-1,3,9,10-tetracarbonsäureanhydrid, Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsäureanhydrid, Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methananhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)methananhydrid, 1,1-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)ethananhydrid, 1,1-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propananhydrid, 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)propananhydrid, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propananhydrid, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethananhydrid, Ethylentetracarbonsäureanhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfonanhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)etheranhydrid, Pyrrolidin-2,3,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Cyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Mellithsäureanhydrid, Thiophen-2,3,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Pyrazin-2,3,5,6-tetracarbonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phenyllessigsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure- und/oder Terephthalsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid, Polymaleinsäureanhydrid, Cyclohexylalkansäureanhydride, Malonsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Anhydride auf der Basis von Addukten der Maleinsäure mit Styrol, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Anhydride aus Maleinsäure und beliebigen Alkylenen, wie n-Octylen-Bernsteinsäureanhydrid, n-Dodecyl-bernsteinsäureanhydrid und/oder Copolymere aus Anhydriden und beliebigen weiteren Monomeren, wie Isobuten und Maleinsäureanhydrid und/oder Poly-(ethyl-*co*-acrylsäurebutylester *co*maleinsäuredianhydrid) und/oder Poly-(styrol-*co*-maleinsäureanhydrid), wobei die entsprechenden Di- oder Polysäuren teilweise oder bevorzugt vollständig als Anhydride vorliegen. Die entsprechenden Anhydride können bei den Di- oder Polysäuren, soweit dies sterisch möglich ist, sowohl inter- als auch intramolekular ausgebildet sein.

Bevorzugt werden Anhydride auf der Basis folgender Verbindungen eingesetzt: Pyromellitsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Polymaleinsäureanhydrid, Glutarsäure, die auch unterschiedlichste Seitengruppen enthalten können, und/oder Copolymeren dieser Anhydride mit allen denkbaren Monomeren, die mit Anhydriden bzw. Säuren polymerisierbar sind. Besonders bevorzugt sind im allgemeinen solche Anhydride, die sich gut in den Isocyanaten und/oder den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, bevorzugt den Isocyanaten, lösen.

Die weiteren Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden nachfolgend beispielhaft beschrieben.

Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aro-

matischen organischen Isocyanate, bevorzugt multifunktionelle, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie 1,12-Dodecan-diisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z. B. 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Mischungen aus NDI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Mischungen aus TODI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d. h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanatmischungen, modifiziertes NDI, modifiziertes TODI, modifiziertes Roh-MDI und/oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus beispielsweise Polyester- und/oder vorzugsweise Polycetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Mischungen aus NDI und Isomeren des MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratingruppen enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z. B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z. B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Verfahren 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, NDI, Hexamethylen-diisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat eingesetzt, wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, üblicherweise Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von üblicherweise 60 bis 10 000, verwendet. Bewährt haben sich z. B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polythioetherpolyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können.

Die Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500.

Die Polyether-polyole besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000.

Als Polyether-polyole eignen sich beispielsweise auch polymermodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf-polyetherpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropf-polyetherpolyolen oder Polyesterpolyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen und/oder Polycarbonaten gemischt werden.

Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhartschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen können, insbesondere hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume insbesondere 2- und/oder 3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresternde Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2,2 und keine Vernetzungsmittel.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z. B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-2,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethyldiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetranethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyl-1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylaminoethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethyldiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-(3-Aminopropyl)imidazol, N-(3-Aminopropyl)-2-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutyldiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-di-(2-Hydroxyethyl)imidazol, N-Diparazindiisopropylether, Dimethylparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethyldiamin und/oder Iris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotiazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Des weiteren können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-Taurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat und Dioctylzinn-diacetat. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethyldiamin.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein be-

Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z. B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluormethan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan, Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

40 Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen genannt.

Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10 000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane zumindest teilweise Isocyanatgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden. Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, Reaktionsextrudern oder Bandanlagen. Die Polyurethanweichschaumstoffe werden bevorzugt nach dem one-shot-Verfahren hergestellt.

55 Bevorzugt werden mit den erfindungsgemäßen Mischungen geschäumte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise geschäumte Polyurethane- und/oder Polyisocyanurate hergestellt.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen. Die Inhibitoren können in der A- und/oder B-Komponente beziehungsweise in den Bestandteilen dieser Komponenten verwendet werden, bevorzugt in der A-Komponente oder Bestandteilen der A-Komponente.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

Beispiele

Um Bedingungen, wie sie bei oben erwähnten Spezialanwendungen vorkommen können, zu simulieren, wurde mit Proben nachfolgend genannter Weichschaumstoffe eine Feuchtwärmealterung durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Pro-

bewürfel mit der Kantenlänge 3 cm bei 90°C und 90% rel. Luftfeuchtigkeit für 72 Stunden im Klimaschrank gealtert. Unter diesen Bedingungen kann es zu einer hydrolytischen Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen kommen. Dies führt nicht nur zu einer drastischen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, sondern auch zur Bildung aromatischer Amine.

Aus diesem Grund wurden bei den hergestellten Schaumstoffen sowohl im unbehandelten Zustand als auch nach Feucht-Wärmealterung neben dem Druckverformungsrest, der Rückprallelastizität und der Stauchhärte auch der Gehalt an MDA oder TDA gemessen.

Die Extraktion der aromatischen Amine wurde mittels einer von Prof. Skarping, Universität Lund, entwickelten Methode durchgeführt. Hierzu wird der Schaum mit 10 ml Essigsäure (w = 1 Gew.-%) 10mal ausgequetscht. Die Essigsäure wurde bei zusammengedrückter Schaumprobe in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Der Vorgang wird dreimal wiederholt und der Meßkolben wird bis zur Meßmarke mit Essigsäure aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion bestimmt. Die in den Beispielen angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

Beispiel 1

A-Komponente

97 Gew.-Teile eines Polyols mit der OHZ 28, einer mittleren Funktionalität von 2, 3 und einem EO/PO Verhältnis von 14/86

3 Gew.-Teile eines Polyols mit der OHZ 42, einer mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO Verhältnis von 30/70

3,31 Gew.-Teile Wasser

0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol

0,6 Gew.-Teile Lupragen N107, OH-Zahl: 421 (BASF)

0,5 Gew.-Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt)

B-Komponente

Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50% und einem Gemisch von 2,4'-MDI und 4,4'-MDI im Verhältnis 1 : 2 mit einem Anteil von 50%.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Vergleichssystem o.L.	< 1	< 1	5,3	67,4	5,5
Vergleichssystem m.L.	397	687	7,6	57,7	4,4

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 2

Herstellung eines Polyurethan-weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 1 mit dem Unterschied, daß die A-Komponente 5 Gew.-% γ -Butyrolacton in gelöster Form enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 1 o.L.	< 1	< 1	4,8	67,0	4,1
Testsystem 1 m.L.	268	462	6,4	59,7	3,5

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 3

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 2 mit dem Unterschied, daß die A-Komponente 5 Gew.-% ϵ -Caprolacton in gelöster Form enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 2 o.L.	< 1	< 1	5,6	66,6	3,9
Testsystem 2 m.L.	219	390	6,5	60,4	3,5

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 4

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 3 mit dem Unterschied, daß die A-Komponente 5 Gew.-% γ -Decanolacton in gelöster Form enthält.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 3 o.L.	< 1	< 1	4,6	67,8	4,4
	82	171	6,7	60,0	4,0

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 5

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 4 mit dem Unterschied, daß die A-Komponente 5 Gew.-% δ -Dodecanolacton in gelöster Form enthält.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]
Testsystem 4 o.L.	< 1	< 1
Testsystem 4 m.L.	83	175

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 6

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 5 mit dem Unterschied, daß die A-Komponente 5 Gew.-% 2-Pyrrolidon in gelöster Form enthält.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 5 o.L.	< 1	< 1	5,2	63,7	3,1
Testsystem 5 m.L.	145	260	7,0	56,5	3,2

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 7

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 6 mit dem Unterschied, daß die A-Komponente 5 Gew.-% δ -Valerolactam in gelöster Form enthält.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]
Testsystem 6 o.L.	< 1	< 1
Testsystem 6 m.L.	74	170

5

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

10

Beispiel 8

Herstellung eines Polyurethan-weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 7 mit dem Unterschied, daß die A-Komponente 5 Gew.-% Cyclendestillat in gelöster Form enthält.

15

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 7 o.L.	< 1	< 1	3,8	66,1	4,4
Testsystem 7 m.L.	42	97	4,6	63,3	3,9

20

25

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Cyclendestillat: Destillationsrückstand, der bei der Synthese von Polyesterpolyolen auf Basis von ADS-DEG-Trime-thylolpropan anfällt und ca. 40-50 Massen-% an niedermolekularen cyclischen Estern, d.h. Kondensationsprodukten aus Diethylenglykol (DEG) und Adipinsäure (ADS), z. B. DEG-ADS-Ester und ADS-DEG-ADS-DEG-Ester sowie DEG und niedermolekulare lineare Ester enthält.

30

Diskussion der Ergebnisse

35

Die erfindungsgemäßen Vorteile, d. h. der deutlich gesenkte Gehalt an primären aromatischen Aminen nach einer Lagerung unter feuchtwarmen Bedingungen durch Zusatz von Lactonen und Lactamen sowie insbesondere von niedermolekularen cyclischen Estern auf Basis von DEG/ADS in Polyurethanschaumstoffen, konnten anhand der angeführten Beispiele überzeugend nachgewiesen werden. Bei den genannten Verbindungen findet unter Ringöffnung eine chemische Reaktion der primären Amine zu den entsprechenden substituierten Carbonsäureamiden statt. Daneben ist jedoch auch eine hydrolytische Spaltung der Lactone und Lactame zu den entsprechenden Hydroxy- bzw. Aminocarbonsäuren möglich. Diese Carbonsäuren wiederum sind zur Deaktivierung der verwendeten tertiären Aminkatalysatoren befähigt, indem der katalytisch aktive tertiäre Stickstoff protoniert wird und damit in seiner Aktivität gegenüber der Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen signifikant gehindert wird. Durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Lacton- und Lactamverbindungen bzw. der cyclischen Ester werden folglich deutlich weniger Urethan- und Harnstoffbindungen gespalten. Dies äußert sich nicht nur in wesentlich geringeren Mengen an extrahierbaren primären Aminen, sondern auch in einer deutlich geringeren Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe (Testsysteme) nach Feuchtwärmelagerung. Wie die Ergebnisse weiter zeigen, ist in den Testsystemen verglichen zu den beiden Vergleichssystemen ein deutlich geringerer Abfall der Rückprallelastizität nach der Feucht-Wärmealterung zu verzeichnen. Auch die Druckverformungsreste halten sich auf einem wesentlich niedrigeren Niveau, während die Stauchhärte in der Regel auf ein geringeres Niveau abfällt, was auf den bereits bekannten weichmachenden Effekt der Lactone und Lactame zurückzuführen ist. Die zugesetzten Lacton- und Lactamverbindungen sowie die cyclischen Ester eignen sich demnach als Stabilisatoren gegen eine hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit gegen die Bildung primärer Amine in Polyurethanprodukten. Ein weiterer Vorteil, der bei Betrachtung der Beispiele deutlich wird, ist die Verbesserung der Druckverformungsreste bereits vor der Feucht-Wärmelagerung, insbesondere durch den Zusatz von cyclischen Estern auf Basis von DEG/ABS. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich neben ihrer Funktion als Hydrolysestabilisatoren auch als Additive zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten mit verbessertem Druckverformungsrest (geringere DVR-Werte im fertigen Schaumstoff).

40

50

55

Patentansprüche

60

1. Polyurethanweichschaumstoffe mit einer Dichte von 15 bis 300 kg/m³ enthaltend Lactone, Lactame und/oder cyclische Ester.
2. Matratzen oder Polsterungen für Möbel oder Teppiche enthaltend Polyurethanweichschaumstoffe gemäß Anspruch 1.
3. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen mit einer Dichte von 15 bis 300 kg/m³, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung in Gegenwart von Lactonen, Lactamen und/oder cyclischen Estern durchgeführt wird.

65

4. Verwendung von Lactonen, Lactamen und/oder cyclischen Estern zur Deaktivierung von aminischen Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
5. Verwendung von Lactonen, Lactamen und/oder cyclischen Estern zur Reduzierung des Gehaltes an primären Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
6. Verwendung von Lactonen, Lactamen und/oder cyclischen Estern zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
7. Verwendung gemäß Anspruch 4, 5 oder 6 in Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
8. Verwendung gemäß Anspruch 4, 5 oder 6 in Polyurethanweichschaumstoffen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)